

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年12月 9日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-356957

[ST.10/C]:

[JP2002-356957]

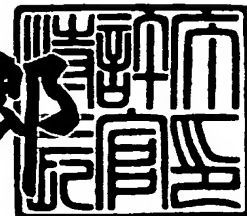
出 願 人
Applicant(s):

トヨタ自動車株式会社

2003年 6月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045513

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02-0846

【提出日】 平成14年12月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02
H01M 4/88

【発明の名称】 膜電極接合体およびその製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 吉年 信雄

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091096

【弁理士】

【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】

【識別番号】 100099128

【弁理士】

【氏名又は名称】 早川 康

【選任した代理人】

【識別番号】 100105463

【弁理士】

【氏名又は名称】 関谷 三男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015244

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 膜電極接合体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒物質と担持体と溶媒とからなる触媒物質担持体含有インクを調整する工程と、触媒物質担持体含有インクを電解質膜に塗布する工程とからなる膜電極接合体の製造方法であって、電解質膜に塗布する工程の前に担持体または触媒物質担持体に含まれる凝集物を除く工程を有することを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【請求項 2】 触媒物質と担持体と溶媒とからなる触媒物質担持体含有インクを調整する工程と、触媒物質担持体含有インクを基材フィルムに塗布する工程と、電解質膜とこの塗布後の基材フィルムを隣接配置しホットプレスする工程とからなる膜電極接合体の製造方法であって、基材フィルムに塗布する工程の前に担持体または触媒物質担持体に含まれる凝集物を除く工程を有することを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【請求項 3】 凝集物を除く工程がろ過工程である請求項 1 または 2 記載の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 4】 凝集物を除く工程が解砕工程である請求項 1 または 2 記載の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 5】 触媒物質と担持体と溶媒とからなる触媒物質担持体含有インクを調整する工程と、触媒物質担持体含有インクを電解質膜に塗布する工程とからなる膜電極接合体の製造方法であって、担持体として凝集物生成の要因となる不純物の含有量が少ない担持体を用いることを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【請求項 6】 触媒物質と担持体と溶媒とからなる触媒物質担持体含有インクを調整する工程と、触媒物質担持体含有インクを基材フィルムに塗布する工程と、電解質膜とこの塗布後の基材フィルムを隣接配置しホットプレスする工程とからなる膜電極接合体の製造方法であって、担持体として凝集物生成の原因となる不純物の含有量が少ない担持体を用いることを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【請求項 7】 担持体がカーボン担体であり、不純物が V, Fe または Ni の少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 6 記載の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 8】 不純物が、V である場合に 0.1 重量%以下、Fe である場合に 0.05 重量%以下、Ni である場合に 0.1 重量%以下を含んでいるカーボン担体を用いることを特徴とする請求項 7 記載の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 9】 触媒物質と担持体と溶媒とからなる触媒物質担持体含有インクが電解質膜の両面に塗布されてなる膜電極接合体であって、担持体がカーボン担体であり、該カーボン担体には、少なくとも、0.1 重量%以下の V、0.05 重量%以下の Fe、およびまたは 0.1 重量%以下の Ni を不純物として含んでいることを特徴とする膜電極接合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は固体高分子型燃料電池の膜電極接合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子型燃料電池の電極として、一般に、触媒物質（例えば、金や白金）と担持体（例えば、カーボン担体）と水性溶媒あるいは有機溶媒とからなる触媒物質担持体含有インクを触媒層として固体高分子電解質膜の上に配した膜電極接合体が用いられる。これらの膜電極接合体の製造に際しては、例えば、特許文献 1（特表平 9-501535 号公報）、特許文献 2（特開 2001-68119 号公報）などに記載されるように、該電極用インクを電解質膜に直接塗布するか、電極用インクを基材フィルムに一旦塗布した後、この塗布後の基材フィルムを電解質膜に対してホットプレスして、触媒層としてのインクを転写することが行われる。

【0003】

特許文献 3（特開平 11-16584 号公報）には、上記のような膜電極接合体において、触媒物質担持体含有インクである触媒層の表面の凹凸によって電解

質膜が突き破られてピンホールが発生し、膜電極接合体の性能低下や寿命の短縮を引き起こすことがあり、それを回避するために、触媒層と電解質膜との間に、電解質材料からなる電解質層をさらに形成することが記載されている。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】 特開 2 0 0 1 - 6 8 1 1 9 号公報

【特許文献 2】 特表平 9 - 5 0 , 1 5 3 5 号公報

【特許文献 3】 特開平 1 1 - 1 6 5 8 4 号公報

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

従来用いられている触媒物質担持体含有インクを用いて電解質膜上に触媒層を形成した場合、触媒層の表面に存在する微細な凹凸によって電解質膜が損傷を受け、膜電極接合体の性能低下や寿命の短縮化を引き起こすことは知られており、このような凹凸の発生は忌避できないものとしてそれを受容するか、特許文献 3（特開平 1 1 - 1 6 5 8 4 号公報）に記載のような付加的手段を施して、損傷を回避することが行われている。境界層として電解質層をさらに形成することはわずかとはいえ膜電極接合体の厚みを増す原因となると共に、工程数も多くなり、実用的な解決策ではない。

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記のような事情に鑑みてなされたものであり、触媒物質担持体含有インクで形成される触媒層の表面に存在することが当然とされていた微細な凹凸をなくし、あるいはきわめて小数とし、それにより、当該凹凸によって電解質膜が損傷を受けないようにして、膜電極接合体の性能低下や寿命の短縮化を効果的に回避することのできる膜電極接合体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決すべく、本発明者は、触媒物質担持体含有インクを塗布して形成される触媒層の表面性状を顕微鏡写真やレーザ顕微鏡によって解析し、その表面性状と膜電極接合体の耐久性能との相関について、実証的な実験を行った。

それにより、インクの調整方法や塗布方法をいろいろと工夫することにより、凹凸の大きさを小さくし、また、凹凸の数を少なくすることがある程度までは可能であるが、インクの種類によっては、高さ約 $5\ \mu\text{m}$ 、直径 $30\ \mu\text{m}$ 程度の突起物が塗面の表面に形成されるのをどうしても回避できないことを知った。また、その単位面積当たりの発生数もインクの種類によって異なっていた。なお、本発明において、そのような大きさの突起物を「触媒ダマ」あるいは「凝集物」と表現する。

【0008】

図1は、触媒ダマの多い塗面（図1a）と、それと比較して少ない塗面（図1b）を示すレーザ顕微鏡写真による図であり、高さ約 $5\ \mu\text{m}$ 、直径 $30\ \mu\text{m}$ 程度の触媒ダマが、図1aのものでは $70\text{個}/1\ \mu\text{m}^2$ 程度、図1bのものでは $60\text{個}/1\ \mu\text{m}^2$ 程度で発現している。図2は、それぞれのインクで触媒層を形成した膜電極接合体の耐久性能評価（封圧変化量調査）のグラフであり、塗膜A（図1aに示す塗面のもの）と塗膜B（図1bに示す塗面のもの）とでは封圧変化量が限界値に達するまでの時間に大きな差があるとがわかる。このことは、触媒物質担持体含有インクから触媒ダマ（凝集物）を取り除けば、同じインクであっても膜電極接合体の耐久性は長くなることを示している。

【0009】

次に、本発明者は、触媒ダマ（凝集物）が具体的にどのようにして発現するかについて、いくつかの触媒物質担持体含有インクを用いて分析的試験を行った。それにより、触媒物質が貴金属であり、担持体がカーボン担体である場合に、カーボン担体に含まれる不純物の量が多くなると、結果的に、インクにおける触媒ダマの量も多くなることを知った。このことは、触媒担持体（カーボン担体）の不純物リッチな部分がカーボンの固い凝集物を生成し、これが回避することのできない触媒ダマとしてインク中に残留しているものと解される。

【0010】

そこで、異なった種類のカーボン担体に含まれる不純物の種類をXRF法により調査したところ、不純物として、S, V, Fe, Ni, Naが主なものとして検出でき、その量はカーボン担体によって異なっており、表1に示すようであっ

た。

【0011】

【表1】

カーボン担体の種類	不純物 S	不純物 V	不純物 Fe	不純物 Ni	不純物 Na
A	0.29	0.53	0.18	0.30	0.025
B	0.33	0.59	0.17	0.31	0.025
C	0.26	0.35	0.12	0.18	0.025
D	0.19	0.055	0.032	0.046	0.010
E	0.034	0.000	0.004	0.002	0.000
F	0.870	0.000	0.001	0.002	0.010

【0012】

図3a～図3fは、触媒担持体として上記の各カーボン担体A～Fをそれぞれ用いた以外は他の条件はほぼ同様にして作られた6種類の触媒物質担持体含有インクにおける塗布面の状態を示す顕微鏡写真（倍率450倍）であり、図3a～図3fはカーボン担体A～Fにそれぞれ対応している。それぞれにおける触媒ダマの発現量は表2のようであり、全体としての不純物の量（重量%）と触媒ダマの発現率とは明らかに相関関係があることがわかった。また、不純物の種類によって、その量の多寡が触媒ダマの発現率に大きな影響を与えるもの（V，Fe，Ni）と、さほどの影響を与えないもの（S，Na）があることもわかった。

【0013】

【表2】

カーボン担体の種類	A	B	C	D	E	F
触媒ダマ発現量（個/ μm^2 ）	70	60	30	4	4	4

【0014】

本発明は、本発明者が得た上記の新たな知見に基づいている。すなわち、第1の発明は、触媒物質と担持体と溶媒とからなる触媒物質担持体含有インクを調整する工程と、触媒物質担持体含有インクを電解質膜に塗布する工程とからなる膜電極接合体の製造方法であって、電解質膜に塗布する工程の前に担持体または触

媒物質担持体に含まれる凝集物を除く工程を有することを特徴とする膜電極接合体の製造方法、である。

【 0 0 1 5 】

また、第2の発明は、触媒物質と担持体と溶媒とからなる触媒物質担持体含有インクを調整する工程と、触媒物質担持体含有インクを基材フィルムに塗布する工程と、電解質膜とこの塗布後の基材フィルムを隣接配置しホットプレスする工程とからなる膜電極接合体の製造方法であって、基材フィルムに塗布する工程の前に担持体または触媒物質担持体に含まれる凝集物を除く工程を有することを特徴とする膜電極接合体の製造方法、である。

【 0 0 1 6 】

第1の発明は、膜電極接合体の製造方法において、電極用の触媒物質担持体含有インクを電解質膜に直接塗布する方法に関し、第2の発明は、一旦基材シートにインクを塗布し、それを電解質膜にホットプレスする方法に関する。いずれにおいても、本発明者が得た新たな知見、すなわち、従来の電極用インクにおいて回避することができないものとされていた微細な突起物は、担持体に含まれる不純物の存在が主たる要因であるという知見に基づき、塗布前の工程として、担持体または触媒物質担持体に含まれる凝集物を除く工程を行うようにしており、結果として、触媒層において凝集物（触媒ダマ）の少ない塗面が形成されることとなり、耐久性（封圧変化量（クロスリーク量）が限界値となるまでの放電時間）が改善された膜電極接合体を得ることができる。

【 0 0 1 7 】

凝集物を除く手段は種々採用しうるが、本発明者による実験では、例えば、孔径 $10\ \mu\text{m}$ 程度のメッシュフィルターを使用した圧力ろ過のようなろ過手法による方法、あるいは、ジェットミルのような機械的解砕機を用いて凝集物を物理的に解砕してしまう方法などが、好適であった。

【 0 0 1 8 】

本発明は、また、上記したような膜電極接合体の製造方法において、触媒担持体として凝集物生成の要因となる不純物の含有量が少ない担持体を用いることを特徴とする膜電極接合体の製造方法をも開示する。この発明も、また、本発明者

が得た新たな知見、すなわち、従来の電極用インクにおいて回避することができないものとされていた微細な突起物は、担持体に含まれる不純物の存在が主たる要因であるという知見に基づいており、当初から不純物の含有量が少ない担持体を用いようとするものである。このような担持体を含むインクを選択して使用することにより、結果として、触媒層において凝集物（触媒ダマ）の少ない塗面を形成することができ、耐久性が改善された膜電極接合体を得ることができる。

【 0 0 1 9 】

担持体がカーボン担体の場合、含まれる不純物の中でも、V, Fe, Niが触媒ダマ（凝集物）の発現に大きく関与していることは前記のように本発明者がはじめて得た知見であり、従って、不純物のうち、特にV, Fe, Niの少なくとも1つの含有量が少ないカーボン担体を触媒担持体として用いることは、発明の好ましい態様となる。

【 0 0 2 0 】

そして、表1および図3に示すように、不純物であるV, Fe, Niの重量%がそれぞれある値（Vの場合には0.3～0.1重量%程度の間、Feの場合には0.1～0.05重量%程度の間、Niの場合には0.2～0.1重量%程度の間）を境として、触媒ダマの発現量に顕著な違いが現れることも、本発明者が得た新たな知見であり、従って、特に不純物がVである場合には0.1重量%以下、Feである場合には0.05重量%以下、Niである場合には0.1重量%以下を含んでいるカーボン担体を用いることも、本発明の好ましい態様である。

【 0 0 2 1 】

本発明は、また、上記の製造方法により得られる膜電極接合体として、触媒物質と担持体と溶媒とからなる触媒物質担持体含有インクが電解質膜の両面に塗布されてなる膜電極接合体であって、担持体がカーボン担体であり、該カーボン担体には、少なくとも、0.1重量%以下のV、0.05重量%以下のFe、およびまたは0.1重量%以下のNiを不純物として含んでいることを特徴とする膜電極接合体をも開示する。

【 0 0 2 2 】

【実施例】

以下、本発明を実施例と比較例により説明する。本発明がこれに限定されないことは当然である。

[実施例 1]

カソード触媒のカーボン担体として、不純物 S が 0.19 重量%、V が 0.055 重量%、Fe が 0.032 重量%、Ni が 0.046 重量%、Na が 0.01 重量%を含むものを用いた。カーボン担体に対して触媒の白金を 60%担持させて、カソード用白金触媒を作製した。そのカソード用白金触媒を使用し、水、エタノール、プロピレングリコール、10%電解質溶液を調合して、カソード用触媒インクを作製した。

【0023】

そのカソード触媒インクを、基材のテフロンシートに、塗工し（塗工厚さ：ウェットで $130\mu\text{m}$ 、触媒白金量： $0.45\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ ）、乾燥（乾燥温度： 100°C ）させて電極触媒層を転写用具材の上に形成した。そうして形成された触媒層を電解質膜（ジャパングアテックス社製のゴアセレクト（商品名）） $30\mu\text{m}^2$ 層の強化膜上に連続転写（転写温度： 130°C 、転写圧力： $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）させた。

【0024】

アノード触媒のカーボン担体として、不純物 S が 0.87 重量%、V が 0.0重量%、Fe が 0.001 重量%、Ni が 0.002 重量%、Na が 0.01 重量%を含むものを用いた。カーボン担体に対して、触媒の白金を 30%担持させて、アノード用白金触媒を作製した。そのアノード白金触媒を使用し、水、エタノール、プロピレングリコール、10%電解質溶液を調合して、アノード用触媒インクを作製した。

【0025】

そのアノード触媒インクを、基材のテフロンシートに塗工し（塗工厚さ：ウェットで $45\mu\text{m}$ 、触媒白金量： $0.15\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ ）、乾燥（乾燥温度： 100°C ）させた。そうして形成された触媒層を電解質膜（ジャパングアテックス社製のゴアセレクト（商品名）） $30\mu\text{m}^2$ 層の強化膜上に、カソード触媒層と同時に連続転写（転写温度： 130°C ・転写圧力： $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）させ

て、膜電極接合体とした。

【0026】

得られた膜電極接合体のカソード触媒層とアノード触媒層の両側に拡散層を転写（転写温度：100℃、転写圧力：30 Kgf/cm²）させて電極とし、その後、焼成セパレータを組み付けて、電極モジュールとした。その電極モジュールの放電性能・初期性能および放電性能・耐久性能を測定調査・評価した。耐久性評価の1つとして、封圧変化量の測定・調査を行い、その結果を図4に示す。

【0027】

〔実施例2〕

カソード触媒のカーボン担体として、不純物Sが0.19重量%、Vが0.055重量%、Feが0.032重量%、Niが0.046重量%、Naが0.01重量%を含むものを用いた。カーボン担体に対して触媒の白金を60%担持させて、カソード用白金触媒を作製した。そのカソード用白金触媒を使用し、水、エタノール、プロピレングリコール、10%電解質溶液を調合し、解砕機ジェットミルにて、解砕条件：150 Mpa・3パスにて解砕して、カソード用触媒インクを調合・解砕・分散させて作製した。その後、触媒インクを、フィルターを使用した加圧濾過（加圧条件：圧力3.5 Kgf/cm²、フィルターメッシュ：10 μm使用）させて、触媒タマを濾過・分離・除去した。

【0028】

そのカソード触媒インクを、基材のテフロンシートに、塗工し（塗工厚さ：ウェットで130 μm、触媒白金量：0.45 mg Pt/cm²）、乾燥（乾燥温度：100℃）させて電極触媒層を転写用具材の上に形成した。そうして形成された触媒層を電解質膜ゴア30 μm 2層強化膜上に連続転写（転写温度：130℃、転写圧力：30 kgf/cm²）させた。

【0029】

アノード触媒のカーボン担体として、不純物Sが0.87重量%、Vが0.0重量%、Feが0.001重量%、Niが0.002重量%、Naが0.01重量%を含むものを用いた。カーボン担体に対して、触媒の白金を30%担持させて、アノード用白金触媒を作製した。そのアノード白金触媒を使用し、水、エタ

ノール、プロピレングリコール、10%電解質溶液を調合して、解砕機ジェットミルにて、解砕条件：150MPa・3パスにて解砕して、アノード用触媒インクを調合・解砕・分散させて作製した。その触媒インクを、フィルターを使用した加圧濾過（加圧条件：圧力3.5Kg f / cm²、フィルターメッシュ：10μm使用）させて、触媒タマを濾過・分離・除去した。

【0030】

そのアノード触媒インクを、基材のテフロンシートに塗工し（塗工厚さ：ウェットで45μm、触媒白金量：0.15mgPt / cm²）、乾燥（乾燥温度：100℃）させた。そうして形成された触媒層を電解質膜ゴア30μm²層強化膜上に、カソード触媒層と同時に連続転写（転写温度：130℃・転写圧力：30Kg f / cm²）させて、膜電極接合体とした。

【0031】

得られた膜電極接合体のカソード触媒層とアノード触媒層の両側に拡散層を転写（転写温度：100℃、転写圧力：30Kg f / cm²）させて電極とし、その後、焼成セパレータを組み付けて、電極モジュールとした。その電極モジュールの放電性能・初期性能および放電性能・耐久性能を測定調査・評価した。耐久性評価の1つとして、封圧変化量の測定・調査を行い、その結果を図4に示す。

【0032】

[比較例]

カソード触媒のカーボン担体およびアノード触媒のカーボン担体として、ともに、不純物Sが0.29重量%、Vが0.53重量%、Feが0.18重量%、Niが0.3重量%、Naが0.025量%を含むものを用いた以外は、実施例1と同様にして、カソード触媒インクおよびアノード触媒インクを作成した。それを用いて、実施例1と同様にして膜電極接合体を作成し、さらに電極モジュールとした。その電極モジュールの放電性能・初期性能および放電性能・耐久性能を測定調査・評価した。耐久性評価の1つとして、封圧変化量の測定・調査を行い、その結果を図4に示す。

【0033】

[評価]

図4に示すように、実施例1のものは、比較例のものと比較して、放電性能・初期性能は同等であるが、封圧増加が少なく放電性能・耐久性能は長くなっている。さらに、実施例2のものは、実施例1のものよりも放電性能・耐久性能は長くなっている。これは、不純物少ないカーボン担体を用いることにより、触媒ダメージが減少して電極寿命が長くなったものと充分推測することができる。また、インクをろ過あるいは解砕工程を施すことにより触媒ダメージはさらに少なくなり、それにより電極寿命がさらに長くなったものと充分推測することができる。これにより、本発明の有効性が立証される。

【0034】

【発明の効果】

本発明によれば、触媒物質担持体含有インクで形成される触媒層の表面に触媒ダメージが発現するのを抑制することでき、電解質膜が損傷するのを防止して、膜電極接合体の耐久性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

触媒物質担持体含有インクの塗膜表面のレーザ顕微鏡写真による図。

【図2】

異なった触媒物質担持体含有インクを用いた場合での電極モジュールの耐久性を評価するグラフ。

【図3】

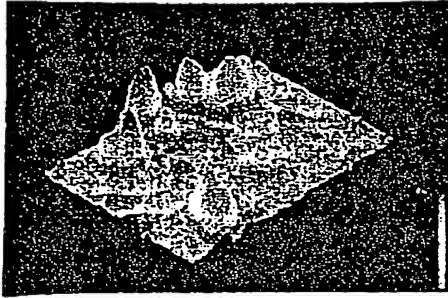
異なったカーボン担体を用いた触媒物質担持体含有インクの塗膜表面の顕微鏡写真による図。

【図4】

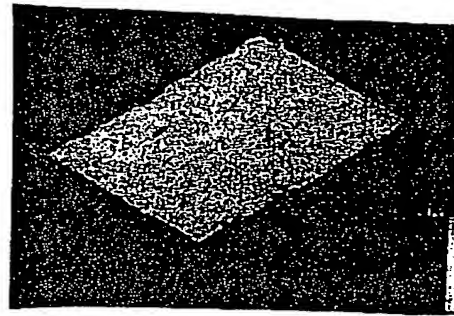
実施例と比較例での電極モジュールの耐久性を評価するグラフ。

【書類名】 図面

【図 1】

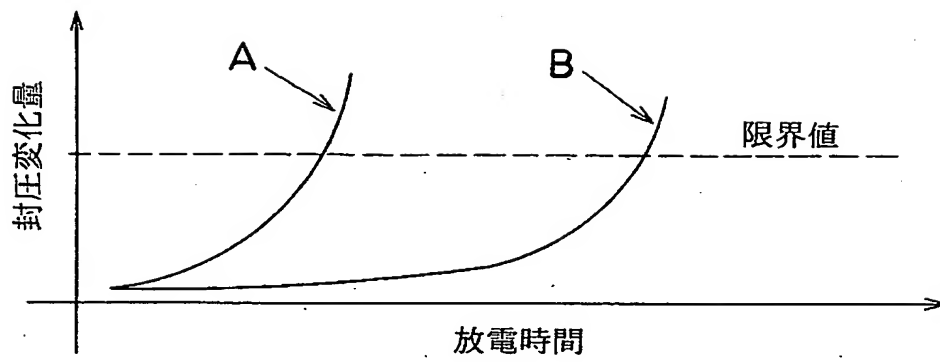


(a)

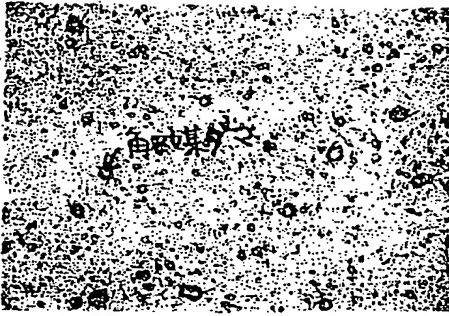


(b)

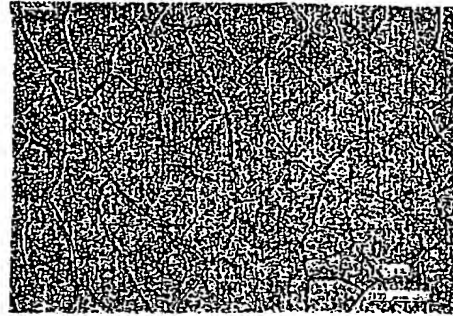
【図 2】



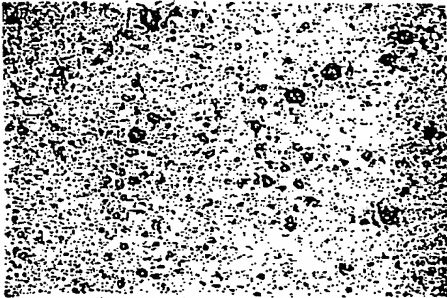
【図 3】



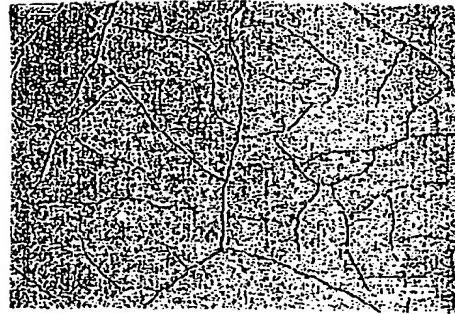
(a)



(d)



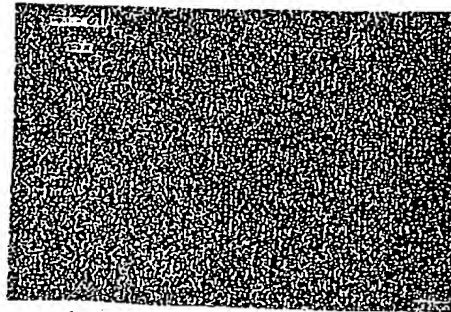
(b)



(e)

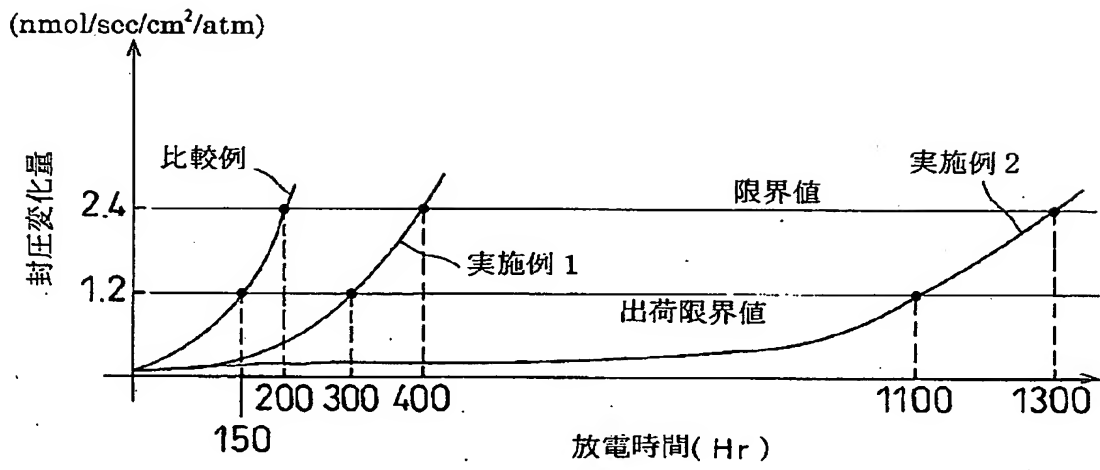


(c)



(f)

【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の耐久性を向上させる。

【解決手段】 触媒物質と担持体と溶媒とからなる触媒物質担持体含有インクを調整した後、該インクをろ過しあるいはインクに解砕工程を加え、インク中の担持体または触媒物質担持体に含まれる凝集物（触媒ダマ）を除き、しかる後、電解質膜に塗装する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社